

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-105051  
(P2003-105051A)

(43) 公開日 平成15年4月9日 (2003.4.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F. I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 18/00	H 4 J 0 3 4
18/18		18/18	
// (C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 101:00	
101:00)			

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-193629 (P2002-193629)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市関成町4560番地
(22) 出願日	平成14年7月2日 (2002.7.2)	(72) 発明者	木曾 浩之 山口県新南陽市政所4丁目5番5-403号
(31) 優先権主張番号	特願2001-221552 (P2001-221552)	(72) 発明者	徳本 勝美 山口県徳山市大字徳山4120番地-906号
(32) 優先日	平成13年7月23日 (2001.7.23)	(72) 発明者	玉野 豊 山口県徳山市四熊井谷216-5
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発泡剤としてHFC-365mfcを使用した場合でも、フォームの流動性、熱伝導率、成形性、及び寸法安定性を改善する触媒を用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供する。

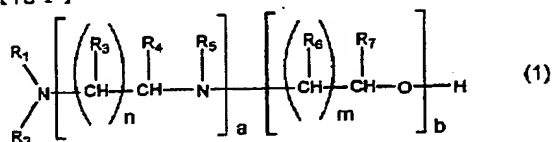
【解決手段】 ポリオールとポリイソシアネートをアミン触媒、発泡剤の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、アミン触媒として、ヒドロキシル基、1級アミノ基及び2級アミノ基からなる群より選ばれる一種又は二種以上の置換基を分子中に有するアミン化合物を使用し、発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc) を使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオールとポリイソシアネートをアミン触媒、発泡剤、及び必要に応じて他の助剤の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、アミン触媒として、ヒドロキシル基、1級アミノ基及び2級アミノ基からなる群より選ばれた一種又は二種以上の置換基を分子中に有するアミン化合物を使用し、発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc) を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項2】 アミン触媒が、下記一般式(1)

【化1】

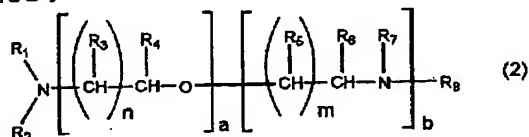


【上記式(1)中、 $R_1 \sim R_7$ は各々独立して、水素、炭素数1～16のアルキル基、炭素数1～16のアリール基、炭素数2～6のヒドロキシアルキル基、炭素数2～6のアミノアルキル基、炭素数2～6のモノメチルアミノアルキル基、又は炭素数2～6のジメチルアミノアルキル基を表し、 $n, m$ は各々独立して1～11の整数を表わし、 $a, b$ は各々独立して0～5の整数を表わす。 $R_5$ と $R_1$ 又は $R_2$ とが結合してビペラジン構造、イミダゾール構造、イミダゾリン構造を有する環状化合物となっても良い。】で示されるアミン化合物であることを特徴とする請求項1記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項3】 一般式(1)において、 $R_1 \sim R_7$ が、各々独立して、水素、メチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、アミノエチル基、アミノプロピル基、モノメチルアミノエチル基、モノメチルアミノプロピル基、ジメチルアミノエチル基、又はジメチルアミノプロピル基を表す(但し、 $R_5$ と $R_1$ 又は $R_2$ とが結合してビペラジン構造を有する環状化合物となっても良い)ことを特徴とする請求項2記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項4】 アミン触媒が、下記一般式(2)

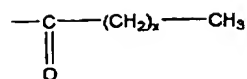
【化2】



【上記式(2)中、 $R_1 \sim R_8$ は各々独立して、水素、炭素数1～16のアルキル基、炭素数1～16のアリール基、炭素数2～6のヒドロキシアルキル基、炭素数2～6のアミノアルキル基、炭素数2～6のモノメチルアミノアルキル基、炭素数2～6のジメチルアミノアルキル

基、又は下式

【化3】



(式中、 $x$ は0～3の整数を表す。)で示される置換基を表し、 $n, m$ は各々独立して1～11の整数を表わし、 $a, b$ は各々独立して0～10の整数を表わす。 $R_5$ と $R_1$ 又は $R_2$ とが結合してビペラジン構造、イミダゾール構造、イミダゾリン構造を有する環状化合物となっても良い。】で示されるアミン化合物であることを特徴とする請求項1記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項5】 一般式(2)において、 $R_1 \sim R_8$ が、各々独立して、水素、メチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、アミノエチル基、アミノプロピル基、モノメチルアミノエチル基、モノメチルアミノプロピル基、ジメチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基、又はアセチル基を表す(但し、 $R_5$ と $R_1$ 又は $R_2$ とが結合してビペラジン構造を有する環状化合物となっても良い)ことを特徴とする請求項4記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項6】 アミン触媒が、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルプロピレンジアミン、N, N-ジメチルヘキサメチレンジアミン、N-アセチルエチレンジアミン、N, N, N'-トリメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N''-テトラメチルトリエチレンテトラミン、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルトetraエチレンペンタミン、N, N, N', N'', N''', N''''-ヘキサメチルペンタエチレンヘキサミン、ポリオキシプロピレンジアミン、トリメチルエチレンジアミン、トリメチルプロピレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、テトラメチルジエチレントリアミン、ビス(N, N-ジメチルアミノプロピル)アミン、N-メチルビペラジン、N, N-ジメチルアミノエタノール、N, N-ジメチルアミノイソプロパノール、N, N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N-ジメチルアミノエチル-N'-メチルアミノエタノール、N, N-ジメチルアミノプロピル-N'-メチルアミノエタノール、N, N, N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチルビスアミノエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチル-N'-メチルアミノエチル-N''-メチルアミノイソプロパノール、N, N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N, N-ジイソプロパノールアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-N'-メチルビペラジン、N, N-ジメチルアミノヘキサノール、及び5-ジメチルアミノ-3-メチル-1-ペンタノールからなる群より選ばれた1種又は2種以上のアミン化合物であることを特徴

とする請求項1記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項7】 発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)と水を併用することを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項8】 ヒドロキシル基、1級アミノ基及び2級アミノ基からなる群より選ばれる一種又は二種以上の置換基を分子中に有するアミン化合物の使用量が、ポリオール100重量部に対して0.01~20重量部である10

ことを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項9】 助剤として整泡剤を添加して反応させることを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項10】 助剤として架橋剤又は鎖延長剤を添加して反応させることを特徴とする請求項1乃至請求項9のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオールとポリイソシアネートを、アミン触媒、発泡剤、及び必要に応じて他の助剤の存在下に反応させ、硬質ポリウレタンフォームを製造する方法に関する。

【0002】さらに詳しくは、発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)30

【0003】

【従来の技術】ポリウレタンフォームは、自動車用シートクッション、マットレス、家具等に用いられる軟質フォームや、自動車インストルメントパネル、ヘッドレスト、アームレスト等に用いられる半硬質フォーム、電気冷蔵庫、建材等に用いられる硬質フォームとして広く使用されている。

【0004】近年、硬質ポリウレタンフォームの製造においては、コスト削減や省エネルギーの観点から、フォームの流動性及び熱伝導率の向上が強く要求されている。ポリウレタンフォームの形成反応は、主にポリオールとイソシアネートの反応によるウレタン基形成反応(樹脂化反応)とイソシアネートと水との反応によるウレタ基形成及び炭酸ガス発生反応(泡化反応)の2つの

反応からなり、触媒は、これらの反応速度だけでなく、フォームの流動性、熱伝導率、成形性、寸法安定性及び物性等に大きな影響を及ぼす。

【0005】硬質ポリウレタンフォームの製造においては、従来、発泡剤として使用されてきたジクロロモノフルオロエタン類(HCFC類)にオゾン層破壊の問題があることから、これに代わる発泡剤として、近年、オゾン層破壊の問題のない1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)が提案されている。また、ポリウレタン製造用の触媒としては、これまで有機金属触媒や3級アミン触媒が用いられており、3級アミン触媒がポリウレタン製造用の優れた触媒となることは既に広く知られている。3級アミン化合物の中で、工業的に利用されているポリウレタン製造用触媒としては、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン等の化合物が例示できる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、HFC-365mfcは、HCFC等と比べてポリオールに溶解しにくく、かつ価格面で高価であるため、少量しか混合使用することができない。このため、発泡剤として、HFC-365mfcを使用した処方において、前記した3級アミン触媒を用いた場合、水の使用量が多くなるため、従来のHCFC等を発泡剤として使用した硬質ポリウレタンフォームと比較してフォームの流動性及び熱伝導率に劣る問題があり、これらを改善することが強く望まれていた。

【0007】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、発泡剤としてHFC-365mfcを使用した場合でも、フォームの流動性、熱伝導率、成形性、及び寸法安定性を改善する触媒を用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題を解決するために鋭意検討を行った結果、発泡剤として、HFC-365mfcを使用した処方において、ヒドロキシル基、1級アミノ基及び2級アミノ基からなる群より選ばれる一種又は二種以上の置換基を分子中に有するアミン化合物をアミン触媒として使用することで、フォームの流動性、熱伝導率、成形性、及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームが得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、ポリオールとポリイソシアネートをアミン触媒、発泡剤、及び必要に応じて他の助剤の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、アミン触媒として、ヒドロキシ

ル基、1級アミノ基及び2級アミノ基からなる群より選ばれ一種又は二種以上の置換基を分子中に有するアミン化合物を使用し、発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc) を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法である。

【0010】以下、本発明について詳細に説明する。

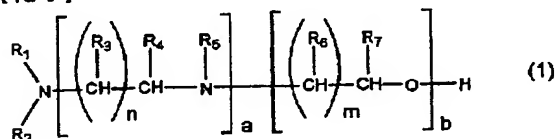
【0011】本発明において、硬質ポリウレタンフォームとは、Gunter Oertel, "Polyurethane handbook" (1985) Hanser Publishers 社 (ドイツ), p. 234-313や、岩田敬治「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(1987) 日刊工業新聞社 p. 224-283に記載の、高度に架橋されたクローズセル構造を有し、可逆変形不可能なフォームをいう。硬質ウレタンフォームの物性は、特に限定されるのではないが、一般的には、密度が10~100kg/m<sup>3</sup>、圧縮強度が50~1000kPaの範囲である。

【0012】本発明において、触媒として使用するアミン化合物は、ヒドロキシル基、1級アミノ基及び2級アミノ基からなる群より選ばれ一種又は二種以上の置換基を分子中に有するアミン化合物である。

【0013】本発明の方法において、ヒドロキシル基、1級アミノ基及び2級アミノ基からなる群より選ばれ一種又は二種以上の置換基を分子中に有するアミン化合物のうち、好ましくは、下記一般式(1)

【0014】

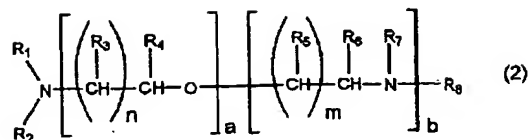
【化4】



【上記式(1)中、R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>は各々独立して、水素、炭素数1~16のアルキル基、炭素数1~16のアリール基、炭素数2~6のヒドロキシアルキル基、炭素数2~6のアミノアルキル基、炭素数2~6のモノメチルアミノアルキル基、又は炭素数2~6のジメチルアミノアルキル基を表し、n、mは各々独立して1~11の整数を表わし、a、bは各々独立して0~5の整数を表わす。R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>又はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>とが結合してビペラジン構造、イミダゾール構造、イミダゾリン構造を有する環状化合物となっても良い。】で示されるアミン化合物、又は下記一般式(2)

【0015】

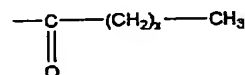
【化5】



【上記式(2)中、R<sub>1</sub>~R<sub>8</sub>は各々独立して、水素、炭素数1~16のアルキル基、炭素数1~16のアリール基、炭素数2~6のヒドロキシアルキル基、炭素数2~6のアミノアルキル基、炭素数2~6のモノメチルアミノアルキル基、炭素数2~6のジメチルアミノアルキル基、又は下記

【0016】

【化6】



(式中、xは0~3の整数を表す。)で示される置換基を表し、n、mは各々独立して1~11の整数を表わし、a、bは各々独立して0~10の整数を表わす。R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>又はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>とが結合してビペラジン構造、イミダゾール構造、イミダゾリン構造を有する環状化合物となっても良い。】で示されるアミン化合物である。

【0017】上記一般式(1)で示されるアミン化合物の置換基R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>としては、各々独立して、水素、メチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、アミノエチル基、アミノプロピル基、モノメチルアミノエチル基、モノメチルアミノプロピル基、ジメチルアミノエチル基、又はジメチルアミノプロピル基がさらに好ましく、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>又はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>とが結合してビペラジン構造を有する環状化合物となっても良い。

【0018】また、上記一般式(2)で示されるアミン化合物の置換基R<sub>1</sub>~R<sub>8</sub>としては、各々独立して、水素、メチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、アミノエチル基、アミノプロピル基、モノメチルアミノエチル基、モノメチルアミノプロピル基、ジメチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基、又はアセチル基がさらに好ましく、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>又はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>とが結合してビペラジン構造を有する環状化合物となっても良い。

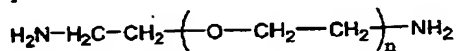
【0019】本発明において使用されるアミン触媒としては、前記したアミン化合物に該当するものであれば特に限定するものではないが、具体的には、N、N-ジメチルエチレンジアミン、N、N-ジメチルプロピレンジアミン、N、N-ジメチルテトラメチレンジアミン、N、N-ジメチルペンタメチレンジアミン、N、N-ジメチルヘキサメチレンジアミン、N、N-ジメチルヘプタメチレンジアミン、N、N-ジメチルオクタメチレンジアミン、N、N-ジメチルノナメチレンジアミン、N、N-ジメチルデカメチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N-メチルプロピレンジアミン、N-

メチルテトラメチレンジアミン、N-メチルペンタメチレンジアミン、N-メチルヘキサメチレンジアミン、N-メチルヘプタメチレンジアミン、N-メチルオクタメチレンジアミン、N-メチルノナメチレンジアミン、N-メチルデカメチレンジアミン、N-アセチルエチレンジアミン、N-アセチルプロピレンジアミン、N-アセチルテトラメチレンジアミン、N-アセチルペンタメチレンジアミン、N-アセチルヘキサメチレンジアミン、N-アセチルヘプタメチレンジアミン、N-アセチルオクタメチレンジアミン、N-アセチルノナメチレンジアミン、N-アセチルデカメチレンジアミン、N, N, N'-トリメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N''-テトラメチルトリエチレンテトラミン、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルトetraエチレンペンタミン、N, N, N', N'', N'''-ヘキサメチルペンタエチレンヘキサミン、ポリオキシエチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン等の1級アミン化合物類、トリメチルエチレンジアミン、トリメチルプロピレンジアミン、トリメチルテトラメチレンジアミン、トリメチルペンタメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘプタメチレンジアミン、トリメチルオクタメチレンジアミン、トリメチルノナメチレンジアミン、トリメチルデカメチレンジアミン、テトラメチルジエチレントリアミン、ペンタメチルトリエチレンテトラミン、ヘキサメチルトetraエチレンペンタミン、ヘプタメチルペンタエチレンヘキサミン、ビス(N, N-ジメチルアミノプロピル)アミン、N-メチルピペラジン等の2級アミン化合物類、N, N-ジメチルアミノエタノール、N, N-ジメチルアミノイソプロパノール、N, N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N-ジメチルアミノエトキシイソプロパノール、N, N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N-ジメチルアミノエトキシイソプロパノール、N, N-ジメチルアミノエチル-N'-メチルアミノエタノール、N, N-ジメチルアミノエチル-N'-メチルアミノイソプロパノール、N, N-ジメチルアミノプロピル-N'-メチルアミノエタノール、N, N-ジメチルアミノプロピル-N'-メチルアミノイソプロパノール、N, N-ジメチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N-ジメチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)プロパンジアミン、N, N, N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチルビスアミノエチルエーテル、N, N, N'-トリメチル-N'-ヒドロキシイソプロピルビスアミノエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチル-N'-メチルアミノエタノール、N, N-ジメチルアミノエチル-N'-メチルアミノイソプロパノール、N, N-ジメチルアミノエチル-N'-メチルアミノエチル-N''-メチルアミノエチル-N'''-メチルアミノエタ

ノール、N, N-ジメチルアミノエチル-N'-メチルアミノエチル-N''-メチルアミノエチル-N'''-メチルアミノイソプロパノール、N, N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N, N-ジイソプロパノールアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-N'-メチルピペラジン、N, N-ジメチルアミノヘキサノール、5-ジメチルアミノ-3-メチル-1-ペンタノール、1-(2'-ヒドロキシエチル)イミダゾール、1-(2'-ヒドロキシプロピル)イミダゾール、1-(2'-ヒドロキシエチル)-2-メチルイミダゾール、1-(2'-ヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール等のアルコールアミン類等が挙げられる。なお、本発明の方法において、ポリオキシエチレンジアミンとは、下式

[0020]

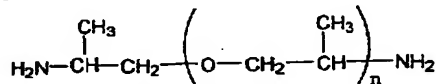
[化7]



(式中、nは任意の数を表す。)で示される化合物であり、ポリオキシプロピレンジアミンとは、下式

[0021]

[化8]



(式中、nは任意の数を表す。)で示される化合物である。

[0022]これらのアミン化合物のうち、触媒活性が高いことから、1級アミン化合物類としては、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルプロピレンジアミン、N, N-ジメチルヘキサメチレンジアミン、N-アセチルエチレンジアミン、N, N, N'-トリメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N''-テトラメチルトリエチレンテトラミン、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルトetraエチレンペンタミン、N, N, N', N'', N'''-ヘキサメチルペンタエチレンヘキサミン、ポリオキシプロピレンジアミン、2級アミン化合物類としては、トリメチルエチレンジアミン、トリメチルプロピレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、テトラメチルジエチレントリアミン、ビス(N, N-ジメチルアミノプロピル)アミン、N-メチルピペラジン、アルコールアミン類としては、N, N-ジメチルアミノエタノール、N, N-ジメチルアミノイソプロパノール、N, N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N-ジメチルアミノエチル-N'-メチルアミノエタノール、N, N-ジメチルアミノプロピル-N'-メチルアミノエタノール、N, N, N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチルビスアミノエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチ

ル-N'-メチルアミノエチル-N''-メチルアミノイソプロパノール、N、N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N、N-ジイソプロパノールアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-N'-メチルピペラジン、N、N-ジメチルアミノヘキサノール、5-ジメチルアミノ-3-メチル-1-ペンタノールが特に好ましい。

【0023】本発明のアミン触媒として用いられる上記一般式(1)で示されるアミン化合物は、文献既知の方法にて容易に製造できる。例えば、ジオールとジアミンとの反応やモノアミノアルコール又はジアミンの還元メチル化による方法が挙げられる。

【0024】また、本発明のアミン触媒として用いられる上記一般式(2)で示されるアミン化合物は、文献既知の方法にて容易に製造できる。例えば、ジオールとジアミンとの反応やアルコールのアミノ化による方法、モノアミノアルコール又はジアミンの還元メチル化による方法が挙げられる。

【0025】本発明においてアミン触媒の使用量は、使用されるポリオールを100重量部に対し、通常0.01~20重量部、好ましくは0.05~10重量部の範囲である。0.01重量部より少ないとフォームの成形性が悪化し、寸法安定性が悪くなる場合がある。一方、20重量部を超えると、触媒を増やした効果が得られないだけでなくフォームの流動性が悪化する場合がある。

【0026】本発明のポリウレタンの製造方法に使用されるアミン触媒は、前記したアミン化合物であるが、それ以外にも本発明を逸脱しない範囲で他の触媒を併用して用いることができる。他の触媒としては、例えば、従来公知の有機金属触媒、カルボン酸金属塩、第3級アミン類や第4級アンモニウム塩類等を挙げることができる。

【0027】有機金属触媒としては、従来公知のものであればよく、特に限定するものではないが、例えば、スタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロライド、ジオクチル錫ジラウレート、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等が挙げられる。

【0028】カルボン酸金属塩としては、従来公知のものであればよく、例えば、カルボン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が挙げられる。カルボン酸としては、特に限定するものではないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、2-エチルヘキサン酸、アジピン酸等の脂肪族モノ及びジカルボン酸類、安息香酸、フタル酸等の芳香族モノ及びジカルボン酸類等が挙げられる。また、カルボン酸塩を形成すべき金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグ

ネシウム等のアルカリ土類金属が好適な例として挙げられる。

【0029】第3級アミン類としては、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、N、N、N'、N'-テトラメチルエチレンジアミン、N、N、N'、N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N、N、N'、N''、N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N、N、N'、N''、N''-ペンタメチル(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、N、N、N'、N''、N''-ペンタメチルジブプロビレントリアミン、N、N、N'、N'-テトラメチルグアニジン、1,3,5-トリス(N、N-ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ-S-トリアジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、N、N、N'、N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N、N'-ジメチルピペラジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、1-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、1-ジメチルアミノプロピルイミダゾール等の第3級アミン化合物類が挙げられる。

【0030】第4級アンモニウム塩類としては、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド等のテトラアルキルアンモニウムハロゲン化物、水酸化テトラメチルアンモニウム塩等のテトラアルキルアンモニウム水酸化物、テトラメチルアンモニウム2-エチルヘキサン酸塩、2-ヒドロキシブプロビルトリメチルアンモニウムギ酸塩、2-ヒドロキシブプロビルトリメチルアンモニウム2-エチルヘキサン酸塩等のテトラアルキルアンモニウム有機酸塩類が挙げられる。

【0031】本発明のアミン触媒は、前述したように単独で又は他の触媒と混合して使用することができるが、混合調整にあたっては、必要ならば、ジブプロレングリコール、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール又は水等の溶媒が使用できる。溶媒の量は、特に限定するものではないが、好ましくは触媒の全量に対して3重量倍以下である。3重量倍を超えると、フォームの物性に影響を及ぼし、経済上の理由からも好ましくない。このように調整された触媒は、ポリオールに添加して使用しても良いし、種々のアミン触媒を別々にポリオールに添加しても良く、特に限定されるものではない。

【0032】本発明の方法において、使用されるポリオールとしては、例えば、従来公知のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、更には含リンポリオールやハロゲン含有ポリオール等の難燃ポリオール等が挙げられる。これらのポリオールは単独で使用することもできるし、適宜混合して併用することもできる。

【0033】本発明の方法において、使用されるポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類、エチレンジアミンのようなアミン類、エタノールアミン及びジエタノールアミン等のようなアルカノールアミン類等のような少なくとも2個以上の活性水素基を有する化合物を出発原料として、これにエチレンオキシドやプロピレンオキシドに代表されるアルキレンオキシドの付加反応により、例えば、Gunter Oertel, "Polyurethane Handbook" (1985) Hanser Publisher 社(ドイツ), p. 42-53に記載の方法によって製造されたものが挙げられる。

【0034】本発明の方法において、使用されるポリエステルポリオールとしては、例えば、二塩基酸とグリコールの反応から得られるものや、岩田敬治「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(1987) 日刊工業新聞社 p. 117に記載されているようなナイロン製造時の廃物、TMP、ペンタエリスリトールの廃物、フタル酸系ポリエステル等の廃物、廃品を処理し誘導したポリエステルポリオール等が挙げられる。

【0035】本発明の方法において、使用されるポリマーポリオールとしては、例えば、前記ポリエーテルポリオールとエチレン性不飽和単量体例えばブタジエン、アクリロニトリル、スチレン等をラジカル重合触媒の存在下に反応させた重合体ポリオールが挙げられる。

【0036】本発明の方法において、使用される難燃ポリオールとしては、例えば、リン酸化合物にアルキレンオキシドを付加して得られる含リンポリオール、エピクロヒドリンやトリクロロブチレンオキシドを開環重合して得られる含ハロゲンポリオール、フェノールポリオール等が挙げられる。

【0037】本発明の方法においては、平均水酸基価は100~800mg KOH/gのポリオールが好ましく、さらに200~700mg KOH/gのポリオールが、特に好適に使用される。

【0038】本発明に使用されるポリイソシアネートは、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、トルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート類、ジシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート類及びこれらの混合体等が挙げられる。これらのうち好ましくはTDIとその誘導体又はMDIとその誘導体であり、これらは混合して使用しても差し支えない。

【0039】TDIとその誘導体としては、2, 4-T

DIと2, 6-TDIの混合物又はTDIの末端イソシアネートプレポリマー誘導体を挙げることができる。MDIとその誘導体としては、MDIとその重合体のポリフェニルポリメチレンジイソシアネートの混合体、及び/又は末端イソシアネート基をもつジフェニルメタンジイソシアネート誘導体を挙げることができる。

【0040】これらポリイソシアネートとポリオールの混合割合としては、特に限定されるものではないが、イソシアネートインデックス(イソシアネート基/イソシアネート基と反応しうる活性水素基)で表すと、一般に60~400の範囲が好ましい。

【0041】本発明の方法に用いられる発泡剤は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-365mfc)であり、HFC-365mfcと水及び/又は低沸点炭化水素との混合物も使用することができる。

【0042】低沸点炭化水素としては、通常、沸点が0~70℃の炭化水素が使用され、その具体例としては、プロパン、ブタン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン(HFC-227ea)等のHFC-227類、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)等のHFC-134類、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245fa)及びこれらの混合物が挙げられる。

【0043】発泡剤の使用量は、所望の密度やフォーム物性に応じて決定されるが、具体的には、得られるフォーム密度が、通常10~200kg/m<sup>3</sup>、好ましくは20~100kg/m<sup>3</sup>となるように選択される。

【0044】本発明において、必要であれば整泡剤として界面活性剤を用いることができる。使用される界面活性剤としては、例えば、従来公知の有機シリコン系界面活性剤が挙げられ、具体的には、有機シロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体、シリコン-グリース共重合体等の非イオン系界面活性剤、又はこれらの混合物等が例示される。それらの使用量は、ポリオール100重量部に対して通常0.1~10重量部である。

【0045】本発明において、必要であれば架橋剤又は鎖延長剤を用いることができる。架橋剤又は鎖延長剤としては、例えば、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン等の低分子量の多価アルコール類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子量のアミンポリオール類、又はエチレンジアミン、キシリレンジアミン、メチレンビスオルソクロルアニリン等ポリアミン類を挙げることができる。

【0046】本発明の方法において、必要であれば難燃剤を用いることができる。使用される難燃剤としては、例えば、リン酸とアルキレンオキシドとの付加反応によって得られるプロポキシル化リン酸、プロポキシル化ジブチルピロリン酸等の含リンポリオールの様な反応型難燃剤、トリクレジルホスフェート等の第3リン酸エステ

ル類、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート等のハロゲン含有第3リン酸エステル類、ジブロモプロパノール、ジブロモネオペンチルグリコール、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン含有有機化合物類、酸化アンチモン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、リン酸アルミニウム等の無機化合物等が挙げられる。その量は特に限定されるものではなく、要求される難燃性に応じて異なるが、通常ポリオール100重量部に対して4~20重量部である。

【0047】本発明においては、必要に応じて、着色剤や、老化防止剤、その他従来公知の添加剤等も使用できる。これらの添加剤の種類、添加量は、使用される添加剤の通常の使用範囲でよい。

【0048】本発明の方法は、前記原料を混合した混合液を急激に混合、攪拌した後、適当な容器又はモールドに注入して発泡成型することにより行われる。混合、攪拌は一般的な攪拌機や専用のポリウレタン発泡機を使用して実施すれば良い。ポリウレタン発泡機としては高圧、低圧及びスプレー式の機器が使用できる。

【0049】本発明の方法により、製造される製品は種々の用途に使用できる。例えば、冷凍庫、冷蔵庫、断熱建材等が挙げられる。

【0050】

【実施例】以下、実施例、比較例に基づいて説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0051】なお、以下の実施例、比較例において、各測定項目の測定方法は以下のとおりである。

・反応性の測定項目

クリームタイム：フォームが上昇開始する時間を目視にて測定。

【0052】ゲルタイム：反応が進行し液状物質より、樹脂状物質に変わる時間を測定。

【0053】タックフリータイム：フォーム表面のべつきがなくなった時間を測定。

【0054】ライズタイム：フォームの上昇が停止する時間を目視にて測定。

・フォームの流動性：100×25×3.0cmのアルミニウム製モールドに混合液を一定量注入し、生成したフォームの長さ(cm)を測定した。フォームの長さが長いほど流動性に優れる。

・フォームのコア密度：50×50×4.5cmのアルミニウム製モールドを用いてフリー発泡を行い、生成したフォームの中心部を20×20×3cmの寸法にカットし、寸法、重量を正確に測定してコア密度を算出した。

10 ・フォームの熱伝導率：50×50×4.5cmのアルミニウム製モールドで発泡したフォームの中心部を20×20×3cmの寸法にカットした試験片をANACON mode 188で測定した。

・フォームの寸法安定性：50×50×4.5cmのアルミニウム製モールドで発泡したフォームを-30℃×48時間の条件下、厚み方向の変化率を測定した。

【0055】実施例1~実施例5及び比較例1~比較例12

20 ポリオール、発泡剤、整泡剤を表1に示した原料配合比にてプレミックスAを調合した。プレミックスA 48.6gを300mlポリエチレンカップに取り、表1に示した触媒を、各々の反応性が上記のゲルタイムで45秒となる量だけ添加し、20℃に温度調整した。別容器で20℃に温度調整したポリイソシアネート液(MR-200)をイソシアネートインデックス(イソシアネート基/OH基(モル比)×100)が110となる量だけプレミックスAのカップの中に入れ、素早く攪拌機にて6500rpmで3秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を40℃に温度調節した2リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて40℃に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から10分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、熱伝導率、寸法安定性を評価した。結果を表2に示す。

【0056】

【表1】

	実施例					比較例											
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ポリオール <sup>1)</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
シ HFC-365mfc	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45							
シ HFC-141b											35	35	35	35	35	35	35
ク 水	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ス A 発泡剤 <sup>2)</sup>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
配合(重量部)																	
触媒A <sup>3)</sup>	5.4										4.3						
触媒B <sup>4)</sup>		5.3									4.3						
触媒C <sup>5)</sup>			4.5									3.4					
触媒D <sup>6)</sup>				5.3									5.1				
触媒E <sup>7)</sup>					6.8												
触媒F <sup>8)</sup>						3.5										1.5	
触媒G <sup>9)</sup>							4.5								4.1		
触媒H <sup>10)</sup>																0.5	
触媒I <sup>11)</sup>											4.8						3.1
インジネート INDEX <sup>12)</sup>	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110

1) 旭硝子(株)製シュクロース/芳香族アミン系ポリエーテルポリオール(OH価=440mgKOH/g)

2) 日本ユニカー(株)製シリコーン系界面活性剤(商品名:SZ-1627)

3) N, N-ジメチルアミン(東ソー(株)製)

4) N, N, N'-トリメチルアミン(東ソー(株)製)

5) N, N-ジメチルプロピルアミン(東ソー(株)製)

6) N, N-ジメチルアミン(東ソー(株)製)

7) N, N, N'-トリメチルアミン(東ソー(株)製)

8) N, N, N'-トリメチルアミン(東ソー(株)製)

9) N, N-ジメチルプロピルアミン(東ソー(株)製)

10) N, N, N'-トリメチルアミン(東ソー(株)製)

11) トリエチレンジアミン 33重量%エチレンジアミン(東ソー(株)製)

12) 日本ポリウレタン(株)製クルーソール(MR-200)、INDEX=(NCO基モル数/OH基モル数)×100

【表2】

	実施例					比較例											
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
反応性(秒)																	
クリームタイム	7	6	8	6	6	13	12	8	15	7	7	10	8	12	10	8	16
ゲルタイム	45	45	44	45	45	46	45	45	45	45	48	45	45	45	45	45	45
タックフリータイム	70	67	69	64	68	61	77	65	72	72	70	64	63	65	62	66	57
ライズタイム	75	79	72	76	73	78	81	76	82	83	79	80	82	74	75	77	88
フォーム物性																	
流動性 (cm)	81	82	80	79	81	73	74	76	70	78	78	79	77	79	77	78	80
コア密度 (kg/m <sup>3</sup> )	24.0	24.5	23.8	24.1	24.3	24.5	23.6	24.6	24.8	24.8	23.1	24.8	24.5	25.2	24.6	26.0	26.0
熱伝導率 (mW/mK)	18.1	17.8	18.2	18.3	18.0	19.0	19.7	19.2	19.6	18.8	18.3	18.6	18.5	18.1	18.4	18.5	17.8
寸法安定性 (%)	-0.8	-1.0	-0.7	-1.1	-1.0	-0.9	-1.1	-0.7	-0.8	-1.1	-1.3	-0.9	-0.8	-0.9	-1.0	-1.0	-0.7

表2から明らかなように、発泡剤として1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mf c) を使用する硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、本発明のアミン化合物を触媒として使用することで、流動性、熱伝導率、及び寸法安定性に優れたフォームを製造することができる。

【0057】すなわち、実施例1～実施例5は、本発明の触媒を使用して硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、これらはいずれも、流動性、熱伝導率、及び寸法安定性に優れた硬質ウレタンフォームを得ることができている。

【0058】これに対し、比較例1～比較例4は、ヒドロキシ基、1級アミノ基又は2級アミノ基を分子中に持たない3級アミン触媒の例であるが、流動性、熱伝導率が劣るフォームとなっている。また、比較例5～比較例12は、発泡剤として、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFC-141b) を使用した例であるが、本発明のアミン化合物を触媒として使用しても、フォームの流動性、熱伝導率、及び寸法安定性に顕著な効果は認められない。

【0059】実施例6～実施例15及び比較例13～比

#### 較例22

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表3に示した原料配合比にてブレミックスAを調合した。ブレミックスA 48.6gを300mlポリエチレンカップに取り、表3に示した触媒を、各々の反応性が上記のゲルタイムで45秒となる量だけ添加し、20℃に温度調整した。別容器で20℃に温度調整したポリイソシアネート液 (MR-200) をイソシアネートインデックス {イソシアネート基/OH基 (モル比) × 100} が110となる量だけブレミックスAのカップの中に入れ、素早く攪拌機にて6500rpmで3秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を40℃に温度調節した2リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて40℃に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から10分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、熱伝導率、寸法安定性を評価した。結果を表4に示す。

【0060】

【表3】

実数例	比較例																
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
ポリオール <sup>1)</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
HFC-365mfc	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45							
HFC-141b											35	35	35	35	35	35	35
水	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
洗浄剤 <sup>2)</sup>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
触媒A <sup>3)</sup>	6.8										5.2						
触媒B <sup>4)</sup>		8.1									6.2						
触媒C <sup>5)</sup>			0.9								0.7						
触媒D <sup>6)</sup>				3.0								2.3					
触媒E <sup>7)</sup>					5.5								4.0				
触媒F <sup>8)</sup>						4.6								3.5			
触媒G <sup>9)</sup>							5.3								3.9		
触媒H <sup>10)</sup>								7.5								5.6	
触媒I <sup>11)</sup>									10.8								8.0
触媒J <sup>12)</sup>										6.0							
触媒K <sup>13)</sup>			3.6	3.0													4.5
イソシアネート INDEX <sup>14)</sup>	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110

配合(重量部)

1) 旭硝子(株)製シュウクロース/芳香族アミン系ポリアーテルポリオール(OH価=440mgKOH/g)

2) 日本エニカー(株)製シリコン系界面活性剤(商品名:SZ-1627)

3) N,N-ジメチルアミノエタノール(Aldrich社製)

4) N,N-ジメチルアミノプロパノール(Aldrich社製)

5) N-アセチルエチレンジアミン(東京化成工業(株)製)

6) ポリオキシプロピレンジアミン(ポリエチレングリコールのアミノ化による調製品、n=2, 6)

7) N,N-ジメチルアミノプロピル-N'-メチルアミノエタノール(ジアミノエタノールにエチレンオキサイドを付加し還元メチル化して得られた調製品)

8) N,N,N',N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチルビスアミノエタノール(Aldrich社製)

9) N,N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン(ビス(3-メチルアミノプロピル)アミンのポリプロピレンオキサイド付加による調製品)

10) N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N,N-ジイソプロパノールアミン(Aldrich社製)

11) N-(2-ヒドロキシエチル)-N'-メチルピペラジン(東ソー(株)製、商品名:TOYOCAT-HP)

12) N,N-ジメチルアミノヘキサノール(東京化成工業(株)製)

13) N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン(東ソー(株)製、商品名:TOYOCAT-MR)

14) 日本ポリウレタン(株)製クルートMDI(MR-200)、INDEX=(NCO基モル数/OH基モル数)×100

【表4】

	実施例										比較例									
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
反応性(秒)																				
クリームタイム	8	8	7	9	8	7	8	8	9	9	8	8	8	10	9	8	8	7	8	9
ゲルタイム	45	48	44	45	45	45	44	48	45	45	45	45	48	44	45	44	45	48	45	45
タックフリータイム	74	75	82	88	77	80	78	85	80	83	72	73	78	81	71	65	70	65	78	80
ライズタイム	83	85	90	88	98	90	80	105	88	95	84	88	85	90	82	78	85	82	88	88
フォーム物性																				
流動性 (cm)	79	80	81	82	82	83	80	82	82	81	73	71	72	73	75	75	74	75	72	73
コア密度 (kg/m <sup>3</sup> )	24.0	24.1	23.8	24.0	23.7	23.8	24.0	24.1	24.3	24.0	26.4	25.5	26.0	26.3	26.1	26.2	26.1	26.2	26.4	26.3
熱伝導率 (mW/mK)	18.3	18.4	18.2	18.1	18.2	18.3	18.4	18.3	18.2	18.3	18.5	18.6	18.5	18.4	18.6	18.3	18.8	18.9	18.5	18.4
寸法安定性 (%)	-0.8	-0.8	-1.0	-0.6	-0.9	-0.8	-0.9	-0.6	-0.8	-0.8	-1.4	-2.2	-1.1	-1	-1.2	-0.1	-1.2	-1.1	-1.2	-1.3

表4 から明らかなように、発泡剤として1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mf c) を使用する硬質ポリウレタンフォーム製造方法において、本発明のアミン化合物を触媒として使用することで、流動性、熱伝導率、及び寸法安定性に優れたフォームを製造することができる。

【0061】すなわち、実施例6～実施例15は、本発明の触媒を使用して硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、これらはいずれも流動性、熱伝導率、及び寸法安定性に優れた硬質ウレタンフォームを得ることができている。

【0062】これに対し、比較例13～比較例22は発泡剤として1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HCFC-141b) を使用した例であるが、本発明のア\*

\*ミン化合物を触媒として使用しても、フォームの流動性、熱伝導率、及び寸法安定性に顕著な効果は認められない。

【0063】

【発明の効果】本発明の方法によれば、発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mf c) を使用しても、フォームの物性を損なうことなく、フォームの流動性、熱伝導率及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームを製造することができる。

【0064】また本発明の方法によれば、従来の発泡剤 (HCFC-141b) を使用して製造したフォームと比較しても物性的に遜色ないフォームを得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA08 CA04 CA05 CA13 CA15  
CA17 CB03 CB04 CB07 CB08  
CC03 CC12 CC61 CC62 CC65  
CC67 CD13 CE01 DA01 DB03  
DB07 DF01 DG03 DG04 DG28  
DG29 DJ08 DQ05 DQ12 DQ16  
DQ18 HA01 HA07 HC03 HC12  
HC13 HC17 HC22 HC46 HC52  
HC61 HC64 HC67 HC71 HC73  
KA01 KB02 KB05 KD12 KE02  
MA16 NA02 NA03 NA05 QB16  
QB17 QC01 RA15

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**